

地球の海水組成と生命の進化 46 億年

小 宮 剛*

Evolution of Composition of Seawater and Life over Earth's History

Tsuyoshi KOMIYA*

Abstract

The redox state of the surface environment of early Earth is still controversial (*e.g.* Ohmoto, 1997). Many previous papers suggest that oxygen was free before 2.7 Ga, and then gradually increased due to oxygen-producing photosynthesis (*e.g.* Holland, 1999; Farquhar *et al.*, 2000). But, a detailed and quantitative estimate is still lacking. It is well known that deposited carbonate minerals are equilibrated with ambient seawater in a microbial or abiotic environment. The composition and mineralogy allow us to estimate the physical and chemical properties of paleoseawater. We carried out in-situ analyses of major, trace, and rare earth elements of carbonate minerals with primary sedimentary structures in shallow and deep-sea deposits, in order to eliminate secondary carbonate and contamination of detrital materials, and to estimate the redox condition of seawater over time.

We estimated the depositional environments from the field occurrence of coexisting basaltic lava and sedimentary rocks and the fabric of the carbonates themselves. The shallow marine deposits have included sedimentary carbonates with a stromatolite structure and clastic layers, and amygdaloidal and matrix carbonates of hot-spot basaltic lava since 3.5 Ga. Deep-sea carbonates have included interstitial carbonate minerals in a matrix of hyaloclastite and amygdaloidal carbonate minerals accompanied by MORB-type basalts since 3.5 Ga. In addition, we excavated at three localities in South China, and obtained the complete sequence from the Marinoan tillite to early Cambrian rocks. The carbonate rocks belong to shallow marine deposits.

Deep-sea carbonates have only faint Ce and Eu anomalies between 3.5 and 1.9 Ga. The negative Ce anomaly of shallow carbonates has frequently deviated from those of deep-sea carbonate since 2.78 Ga. It fluctuated greatly, and was very large at 2.5 and 2.3 Ga. We calculated the oxygen activity of shallow and deep seawater respectively, based on Ce content and anomalies of carbonate minerals at given parameters of atmospheric carbon dioxide content ($p\text{CO}_2$) and Ca content of seawater. The results show that the oxygen content of the deep sea was low and constant until at least 1.9 Ga. The oxygen content of shallow seawater increased from 2.7 Ga, but fluctuated. In particular, it was at a minimum during and after Snowball Earth events. It became quite high at 2.5 and 2.3 Ga, but eventually increased after the Phanerozoic. We also calculated it under another condition of high $p\text{CO}_2$ to show that the seawater was more oxic even in the Archean than at present. The calculation suggests a relatively low $p\text{CO}_2$ through geologic time.

* 東京工業大学大学院理工学研究科地球惑星科学専攻

* Department of Earth and Planetary Sciences, Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology

Key words : history of the Earth, evolution of surface environment, carbonate minerals and rocks, composition and redox state of seawater, snowball Earth

キーワード : 地球史, 表層環境進化, 炭酸塩岩と炭酸塩鉱物, 海水組成, 海水の酸化還元状態, 全球凍結

I. はじめに

近年, 火星探査をはじめとして, 太陽系内外から生命 (の痕跡) を探す研究が活発に行われている。しかし, 残念ながら, 現時点では地球外生命の痕跡ははまだ見つかっていない。一方, 惑星表層に地質学的長期間にわたり継続的に, 液体の水が存在し続けることは生命の出現と進化における必須条件であり, Habitable Planet (生命生息環境が地質学的期間において維持されている惑星) の最低条件とされている。そのため, 地球外生命の痕跡を発見する前段階として, 水の存在 (正確には海洋の存在) の証拠の探索がされ, 火星表面で水の存在を裏付ける多くの証拠が発見された。一方, 地球の最古の水の存在の証拠は, 西グリーンランド南部のイスア表成岩帯 (38 億年前) に存在する砂岩・礫岩層, 化学沈殿物のチャート, 縞状鉄鉱層 (Nutman *et al.*, 1984 など) および枕状溶岩である (図 1a; Komiya *et al.*, 1999)。チャートや縞状鉄鉱層は, 西グリーンランド南部の 39 億年前のアキリア累層にも存在するので, 水の存在は地質学的には少なくとも 39 億年前まで遡れる。さらに, イスア表成岩帯の詳しい地質調査によって, 海洋プレート層序が復元された。この発見は, 海洋が存在していたことを示すとともに, すでにプレートテクトニクスが機能していたことを示す (図 1b; Komiya *et al.*, 1999)。また, 世界最古 (40 億年前) の地質体であるアカスタ片麻岩体は, 花崗岩類起源の片麻岩から構成されている (Iizuka *et al.*, 2007 など)。その化学組成も若い時代の花崗岩類のそれと近似しており, 当時すでにプレートテクトニクスが機能しており, 海洋も存在していたことを示唆している。これら一連の地質学的証拠は, 地球では少なくとも太古代初期以降, おそらく, 地球形成後まもなくから

海洋が存在し続けていたことを示す。

ところで, 生命の組成と海水の組成にはおおむね良い相関が見られることが知られている (図 2)。しかし, より細かく見た場合, 両者に明瞭なずれが存在することがわかる。このずれの理由の一つとして, 環境の変化とは別に, 生命進化の必要性から生命はある特定の元素を環境から, 抽出する能力を後生的に得たためであるということが提唱されている (例えば, Fraústo da Silva and Williams, 2001)。また, 地球史を通じて環境が変化し, それに応じて生命も進化してきたために, 現在の海洋の組成と生命の組成にずれが生じたからとも考えられている。すなわち, 還元的な海水で安定な元素や熱水に多く含まれている元素は, 生命に比較的多く存在しているように見え, 酸化的な海水で安定な元素や大陸地殻の浸食によって供給される元素は生命に乏しいように見える。また, 太古代の地球大気には現在よりも高濃度の CO₂ が含まれていたと考えられている (Kasting, 1993; Sleep and Zahnle, 2001)。そのため, 海水や熱水中の CO₂ や炭酸イオン濃度も高く, 海洋地殻の熱水変質作用によって, 珪酸塩ではなく炭酸塩鉱物が晶出した (Kitajima *et al.*, 2001; Nakamura and Kato, 2004; Shibuya *et al.*, 2007)。その結果, 噴出する熱水中の Si や Al 濃度が上昇し, 海水中の Si や Al 濃度が高くなったと考えられる。また, 高い炭酸イオン濃度は海水から大量の炭酸塩鉱物を沈殿させ, 海水中の Ca イオンを減少させる。そのため, Ca リン酸塩の晶出が阻害され, 海水中の P の濃度は上昇する。このように, 生命の組成と海水組成の系統的なずれは定性的には後者とも調和的であるが, 定量的に議論するには, 海水の組成の経年変化を推定することはきわめて重要である。

海水組成を推定するには, (1) 蒸発岩, 石英

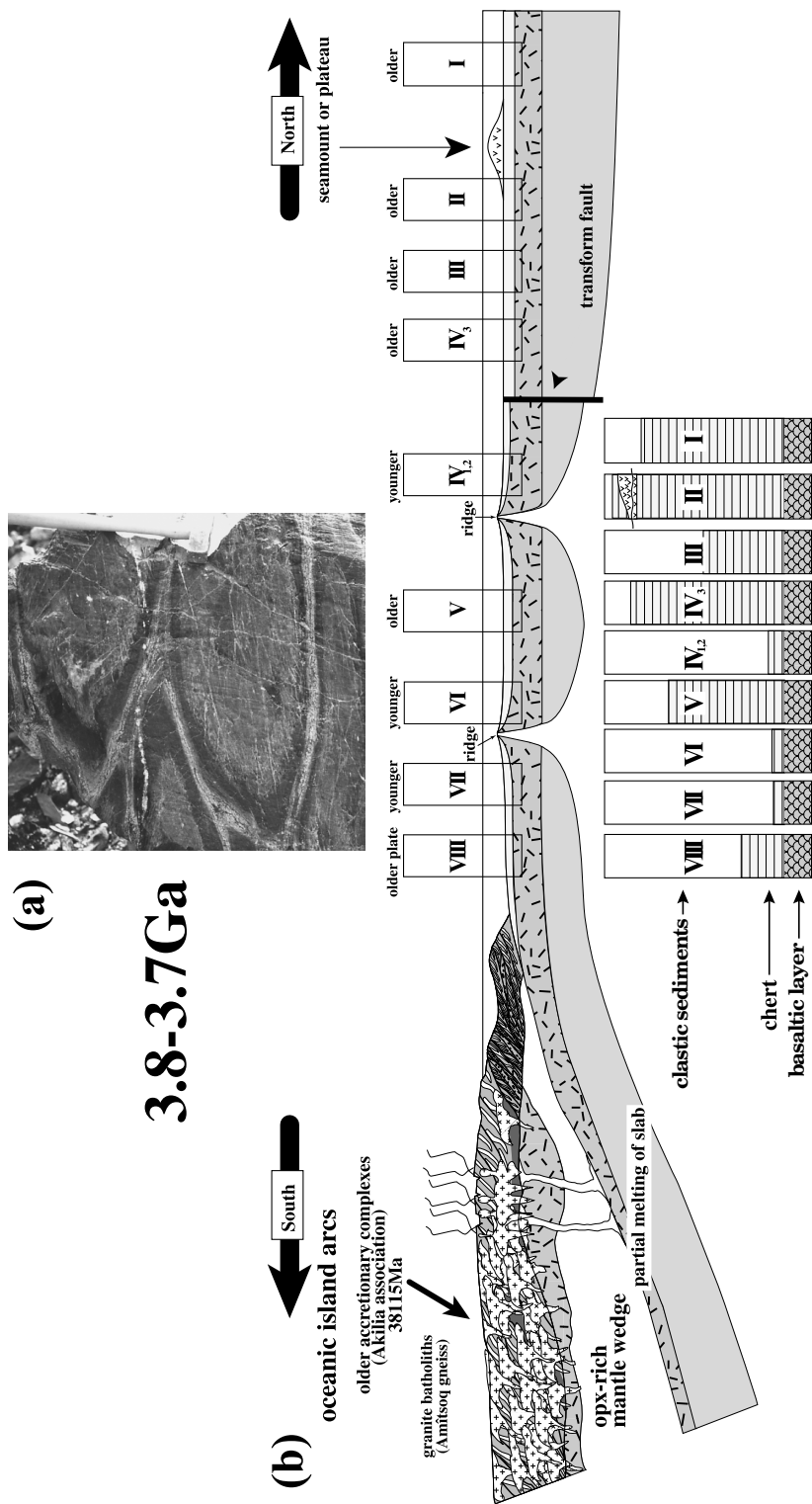


図 1 (a)西グリーンランド南部のイスア表成岩帯(3.8 Ga)の枕状溶岩と(b)海洋プレート層序やデュープレックス構造の証拠から示された太古代初期のプレートテクトニクス。

Fig. 1 (a) The oldest pillowed basalt in the 3.8 Ga Isua supracrustal belt, southern West Greenland. (b) A sketch of Early Archean plate tectonics based on lines of evidence of oceanic plate stratigraphy and duplex structures.

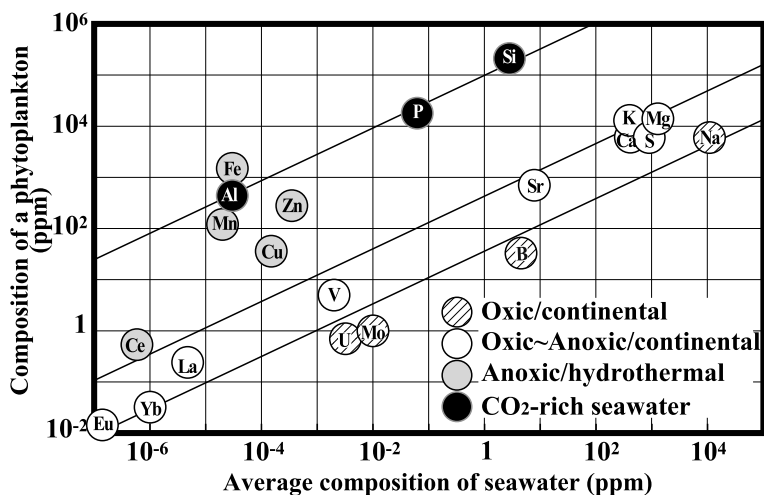


図 2 現在の海水の平均組成と植物プランクトンの組成の比較 (増澤, 2006). 両者にはおおむね良い相関が見られるが, 系統的な差が存在する. その差は海水の酸化還元状態や供給源の違いと関連していることから, その差の一つの解釈として, 海水の組成の経年変化が考えられる.

Fig. 2 A comparison between the composition of a phytoplankton and the average composition of modern seawater (Masuzawa, 2006). Against the general trend, there are significant variations indicative of the influence of secular changes in the composition of seawater because they are correlated with the redox condition of seawater and sources of influxes of elements.

や岩塩などの鉱物中の流体包有物の組成を分析する方法 (Kovalevich *et al.*, 1998; Horita *et al.*, 2002; Foriel *et al.*, 2004) (2) 蒸発岩や炭酸塩岩などの化学沈殿堆積岩の鉱物組み合わせから推定する方法 (Hardie, 1996, 2003) や (3) 炭酸塩岩や縞状鉄鉱層の組成から推定する方法 (加藤, 2004; Yamamoto *et al.*, 2004) が主に用いられてきた。しかし, 海水の組成を定量する方法はいまだ確立されておらず, 特に先カンブリア時代を含む地球史を通じた海水組成の経年変化の推定は不十分である。そこで, 本研究では, 各時代の炭酸塩鉱物の組成を微小領域で局所分析することで, 後の変質の影響を取り除き, 海水中の特に希土類元素と酸素濃度の経年変化を推定した。

II. 炭酸塩岩の生成場と化学分析の結果

本研究では, 35 億年前から現在までの炭酸塩岩や炭酸塩鉱物を地質学的産状から浅海性と深海

性に分類し, 電子線マイクロアナライザー (EPMA) とレーザーアブレーション高周波誘導プラズマ質量計 (LA-ICPMS) を用いて, 炭酸塩鉱物の主成分元素と希土類元素の局所定量分析を行った。その結果をもとに, 炭酸塩鉱物と共存した各時代の海水の組成を水溶液の熱力学計算を用いて推定した。

1) 炭酸塩岩試料とその生成場

私たちは 35 億年前以降の各時代の炭酸塩岩を含む地層を地質調査し, 炭酸塩岩を系統的に採取した。堆積後の珪化作用の影響のために, 太古代には堆積性の炭酸塩岩はあまり残されていない。現在, 炭酸塩鉱物を含む最古の堆積性炭酸塩岩は, 西オーストラリアピルバラ地塊のノースポール緑色岩帯 (35 億年前) のストロマトライトである (図 3a; Allwood *et al.*, 2006)。これは, 太古代中期の付加体中に海山起源の玄武岩や堆積岩 (Maruyama *et al.*, 1991; Kitajima *et al.*, 2001;

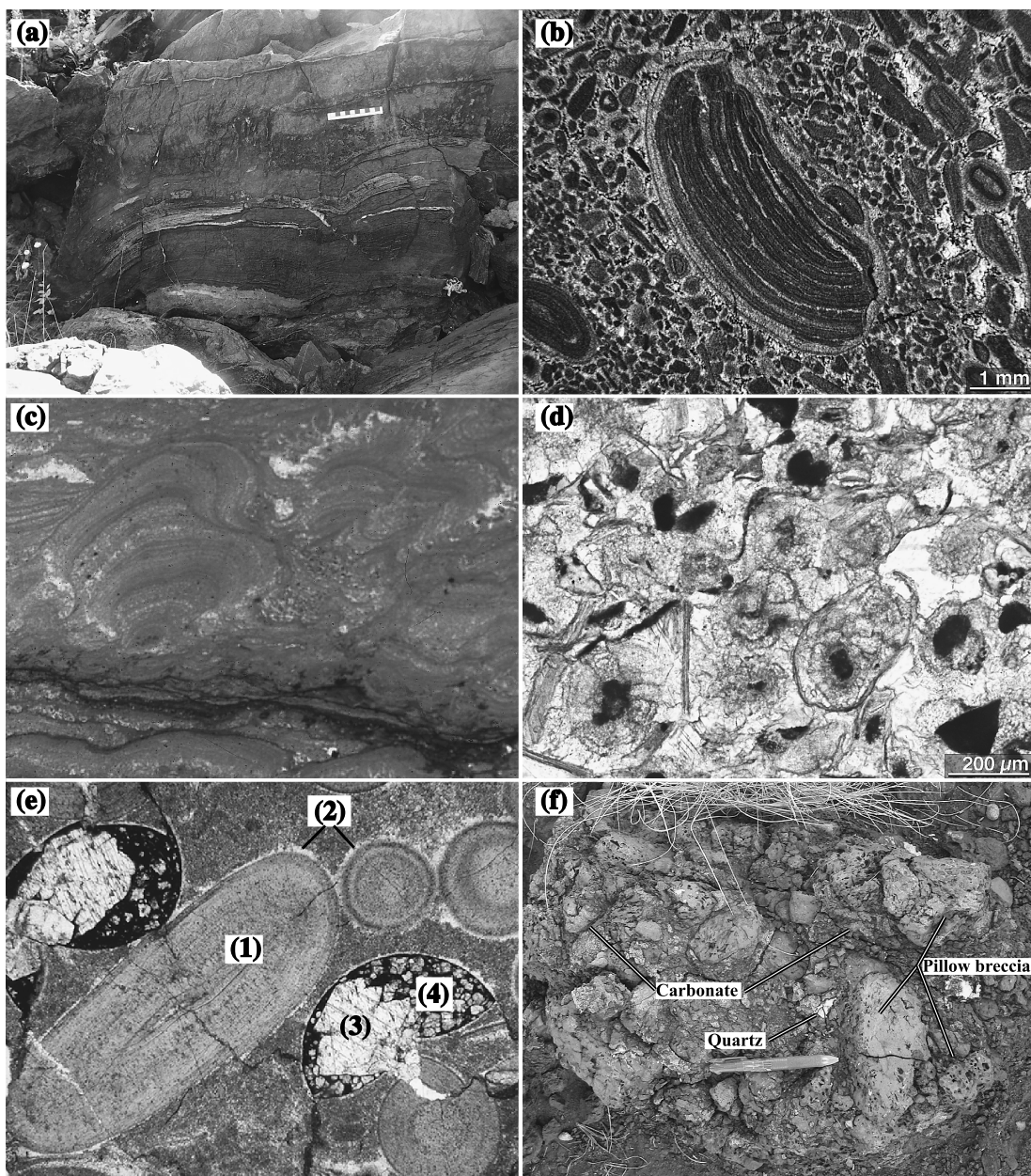


図3 炭酸塩岩の産状と微細構造。

(a) 約35億年前の最古のストロマトライト (ノースポール緑色岩帯), (b) 約23億年前のウーイドを含むドロマイト (トゥリークreek層群のカズプット累層), (c) 約27億年前の微細ストロマトライトを含む石灰岩 (フォテスキュー層群のタンビアナ累層), (d) 約27億年前のウーイドを含む石灰岩 (タンビアナ累層), (e) カンブリア紀のウーライトを含む石灰岩 (南中国湖北省三峡地区石碑累層) と (f) 27億年前のマウントロー洪水玄武岩に伴うハイアロクラスタイト。マトリックスに炭酸塩沈積物が存在 (フォテスキュー層群のカリーナ累層)。

Fig. 3 Field occurrence of carbonate rocks and their microstructures.

(a) The oldest stromatolite, *ca.* 3.5 Ga North Pole greenstone belt in Pilbara Craton, Western Australia, (b) Ooid-bearing dolomite, *ca.* 2.3 Ga Kazput Formation in Pilbara Craton, (c) Microstromatolite-bearing limestone, *ca.* 2.7 Ga Tumbiana Formation, Pilbara Craton, (d) Ooid-bearing limestone, *ca.* 2.7 Ga Tumbiana Formation, and (e) Oolite-bearing Cambrian limestone, Three Gorge area, Hubei, South China, and (f) Carbonate rocks in matrix of hyaloclastite of 2.7 Ga Mount Roe basalt, Kylene Basalt of Fortescue Group.

Komiya *et al.*, 2002) を伴って存在する。27 億年前以降は、ストロマトライト構造を持つ炭酸塩岩が広範囲に産するようになる (例えば, Sakurai *et al.*, 2005)。一方、ノースポール緑色岩帯など多くの太古代付加体に、深海域で噴出した中央海嶺玄武岩が存在しており、その杏仁状組織内やハイアロクラスタイトのマトリックスに炭酸塩鉱物が見られる (例えば, Yamamoto *et al.*, 2004)。一般に、海水の組成は深さ方向に変化することが知られているので (Chester, 2000)、炭酸塩鉱物が形成された環境 (水深) を決めることはとても重要である。そこで、私たちは炭酸塩岩の堆積環境を地質学的産状から推定した。本研究で用いられた浅海性の炭酸塩岩には、リップル構造やクロスラミナ構造を持つ砂岩やストロマトライト構造を伴う堆積性の炭酸塩岩と海洋島玄武岩やリフトの後期段階で砂岩と互層して噴出する玄武岩に伴って出現する炭酸塩岩が含まれる。前者には 2.7 Ga タンビアナ累層 (Sakurai *et al.*, 2005)、2.5 Ga ウィットナムドロマイイト累層 (Grey, 1979)、2.3 Ga カズブット累層 (Martin *et al.*, 2000)、2.2 Ga ダッククリークドロマイイト累層 (Grey and Thorne, 1985: 以上ピルバラ)、1.9 Ga スレーブ地域 (カナダ)、1.0 Ga ドロマイイト質ストロマトライト (ネパール)、580 Ma クライ石灰岩 (シベリア南部: Uchio *et al.*, 2003, 2004)、630–530 Ma 陡山沱累層、灯影累層、岩家河累層、水井沱累層と石碑累層 (南中国の三峡地域: Wang *et al.*, 2002) と現世の熱帯の炭酸塩岩 (ソロモン諸島) が含まれる。一方、後者には 3.5 Ga ノースポール付加体の海洋島玄武岩 (Komiya *et al.*, 2002)、2.7 Ga ベリングウェ緑色岩帯のジーターバーグ累層 (ジンバブエ: Shimizu *et al.*, 2005) と 2.7 Ga マウントロー玄武岩 (Thorne and Blake, 1990) が含まれる。一方、深海性の炭酸塩岩には、中央海嶺玄武岩やリフトの初期段階に縞状鉄鉱層などを伴って出現するコマチアイトの杏仁状組織内に存在する炭酸塩岩が含まれる。その分析した試料は 3.5 Ga ノースポール付加体の中央海嶺玄武岩 (Komiya *et al.*, 2002)、3.0 Ga クリーバビル付加体の玄武岩

(Ohta *et al.*, 1996)、2.7 Ga ベリングウェ緑色岩帯のリライアンス累層のコマチアイト (Nisbet *et al.*, 1993)、2.5 Ga ハマースレー層群の玄武岩 (Komiya, 2004)、1.9 Ga キララリフト帯の玄武岩 (Komiya, 2004) と 1.2 Ga オントンジャワ海台の玄武岩の杏仁状組織内の炭酸塩鉱物である。

2) 炭酸塩鉱物の組織と組成

炭酸塩鉱物の安定領域はきわめて広い。そのため、一度形成された炭酸塩鉱物が、その後の溶解や晶出によって炭酸塩岩の組織や組成が変化する。しかし、一般に炭酸塩岩は完全に岩石として固定されると流体の浸透率が低いため、比較的二次的な変質の影響を受けづらいとも言われている。また、後の変質の際に、元素移動に伴い粗粒化などの組織上の変化も受けることが多い (Flügel, 2004)。そこで本研究では、初生組織・構造を保存する炭酸塩鉱物を選別し、それらの局所分析を行なった。本研究では、生物の代謝によって直接生体内で形成される炭酸塩を含めず、無機物もしくは生物が関与する場合でも海水の pH の変化など間接的な関与によって形成される炭酸塩鉱物に着目した。なぜなら珊瑚や有孔虫のように生物鉱化作用によって炭酸塩鉱物が形成される場合では、生体内で元素の分別が起こることが知られているからである。一方、炭酸塩鉱物がストロマトライトのように生命の間接的な関与によって形成される場合やウーイドのように無機的に形成される場合では、炭酸塩鉱物と海水の間で分配平衡が成り立つ。そのため、炭酸塩鉱物の組成から、分配係数を用いて共存した海水の組成を定量的に推定することが可能である。図 3b-f に、本研究で用いられた岩石や鉱物組成の産状を示す。ストロマトライトやウーイド組織を残す試料を 2000 個以上の試料の中から選別し、詳細な鏡下観察を行ない、より変質の影響の低い部分を選び分析をした。

3) 分析条件

炭酸塩鉱物中の主成分元素と微量元素は東京工業大学地球惑星科学科の電子線マイクロアナライザー (EPMA: JXA8800) とレーザーアブレーション高周波誘導プラズマ質量計 (LA-ICPMS:

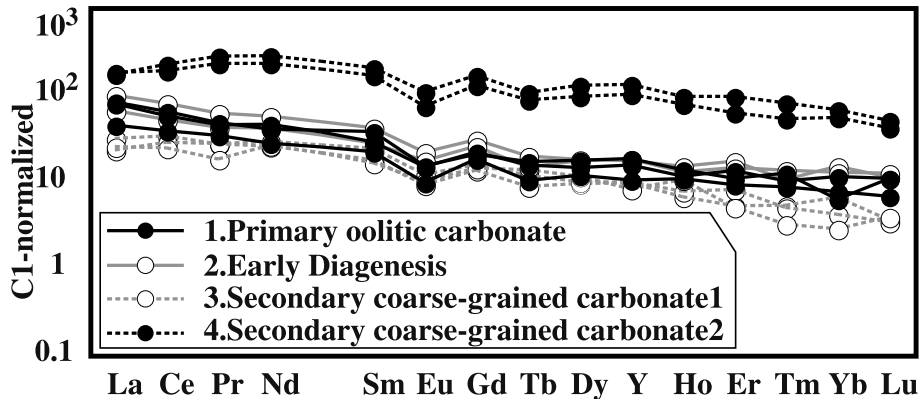


図 4 初期カンブリア紀のウーライトを含む炭酸塩岩 (図 3e) の各組織の希土類元素パターン。1 や 2 はそれぞれ初生ウーライトとその周りの初期続成作用により形成した白色縁の希土類元素パターンを示している、ほぼ同じパターンを持つものに対して、二次的変質を受けた部分 (3 や 4) は異なる希土類元素パターンを持つ。

Fig. 4 REE patterns of each texture of the Early Cambrian oolite-bearing carbonate (Fig. 3e). Spots 1 and 2 correspond to a primary oolite and early diagenetic rim along the oolite, respectively, and have similar REE patterns to each other. Spots 3 and 4 display recrystallized parts of oolites, and have significantly different REE patterns.

ThermoElemental VG PlasmaQuad 2 Omega) を用いて分析した。炭酸塩鉱物の CaO, MgO と FeO 含有量の定量はそれぞれ、方解石, ドロマイト, シデライトの炭酸塩鉱物を標準物質として用い、MnO と SrO に関してはそれぞれ、バラ輝石 ((Mn, Ca)₅Si₅O₁₅) と天青石 (SrSO₄) を標準物質として用いた。15 kV, 12 ~ 30 nA beam で 10 ~ 120 秒の計測時間で、焦点を絞って分析を行なった。この分析条件では、分析中に二酸化炭素が脱ガスするため、試料の分析条件を標準物質のそれと完全に一致させた。そのようにして得られた主成分組成の分析結果は、分析範囲を 20 μm にし、短計測時間で分析した結果と同じになった。分析結果は ZAF 補正がされている。一方、V, Sr, Y, Ba, 希土類元素, Hf と Pb の微量元素を、標準物質として NIST612 ガラスを用い、内標準補正として Ca を用いて、LA-ICPMS を使い分析した。レーザーの照射条件は、スポットサイズが 30 ~ 120 μm, 周波数が 10 Hz, エネルギー密度は 3 J/cm² で、約 30 秒間照射した。

本研究では、EPMA や LA-ICPMS を使い、炭酸塩鉱物の化学組成を局所分析によって測定し

た。一般に炭酸塩岩は、ストロマトライトを伴うことから、大陸棚の陸に近い浅海域で堆積することが多い。そのため、炭酸塩岩は石英やアパタイト、粘土鉱物のような碎屑性物質をしばしば伴う。特に、希土類元素を多く含むアパタイトや粘土鉱物の混入は希土類元素パターンの解析に大きな影響を及ぼす (Wang *et al.*, 1986)。局所分析では、この影響を効果的に取り除くことが可能である。さらに、炭酸塩鉱物は、陸水との反応による溶解と再結晶など二次的変質を受け、結晶構造や化学組成が変化することがある。図 4 は図 3e の各組織の希土類元素パターンを表している。初生ウーライト組織 (図 3e-1) や初期続成作用によって生じたウーライトの周りの白色縁 (図 3e-2) の希土類元素パターンはおおむね似ていて、左上がり、小さな Eu の負異常が存在する。一方、ウーライトが溶解・再結晶し、粗粒化した部分 (図 3e-3) やさらに破碎し再結晶した部分 (図 3e-4) は異なる希土類元素パターンを持つ。特に、後者は濃度が 10 倍以上高い。このように二次的変質を受けたところは異なる希土類元素パターンを持つ場合があり、かつきわめて高い含有量を持

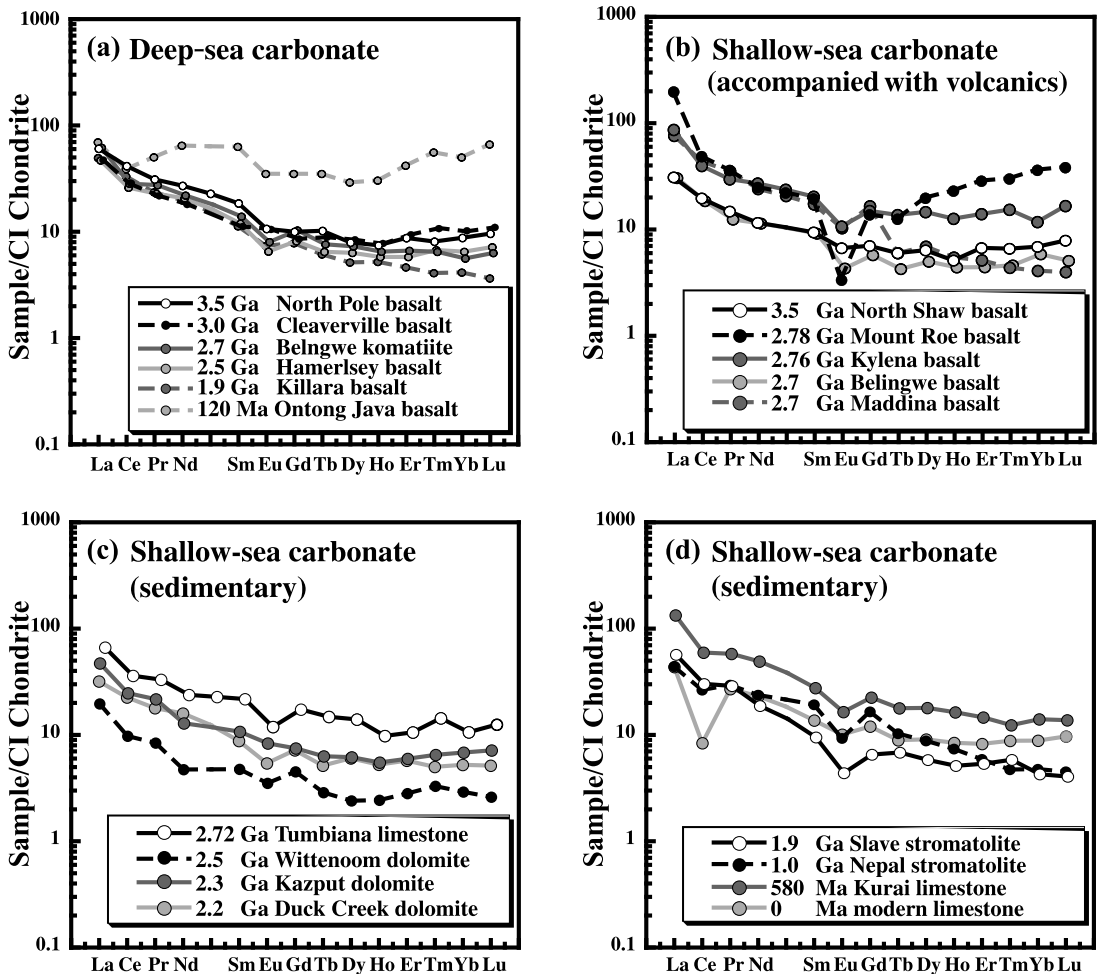


図 5 各時代の炭酸塩鉱物の希土類元素パターンのもつめ。図の説明は次頁参照。

Fig. 5 Rare earth patterns of carbonate minerals of different ages. Captions are written in the next page.

つこともある。このような場合、全岩分析では、二次の変質を受けた部分が比較的小さくても影響を受けてしまうが、局所分析ではその影響を最小限にすることが可能である。

4) 分析結果

今回分析した浅海性炭酸塩岩の試料は 35 億年前から現在までに及ぶ 62 個で、それらについて 419 カ所の局所分析を行なった。また、深海起源の炭酸塩の試料は 20 個で、150 カ所を局所分析した。各時代の代表的な希土類元素パターンを図

5a-g に示した。多くの炭酸塩鉱物は CI コンドライトで規格化したとき、左上がりの希土類元素パターンを持つ。一方、一部の杏仁状組織を埋める炭酸塩鉱物は平坦なパターンを持つ (図 5a, b)。また、いくつかの試料では、希土類元素パターンにおいてテトラド効果の特徴を呈する。すべての試料で Ce と Eu に負の異常が存在する。Eu 異常は、浅海域で噴出した玄武岩である約 27 億年前のマウントロー玄武岩の杏仁状組織を埋める炭酸塩鉱物で大きな負異常が存在するが、おむね

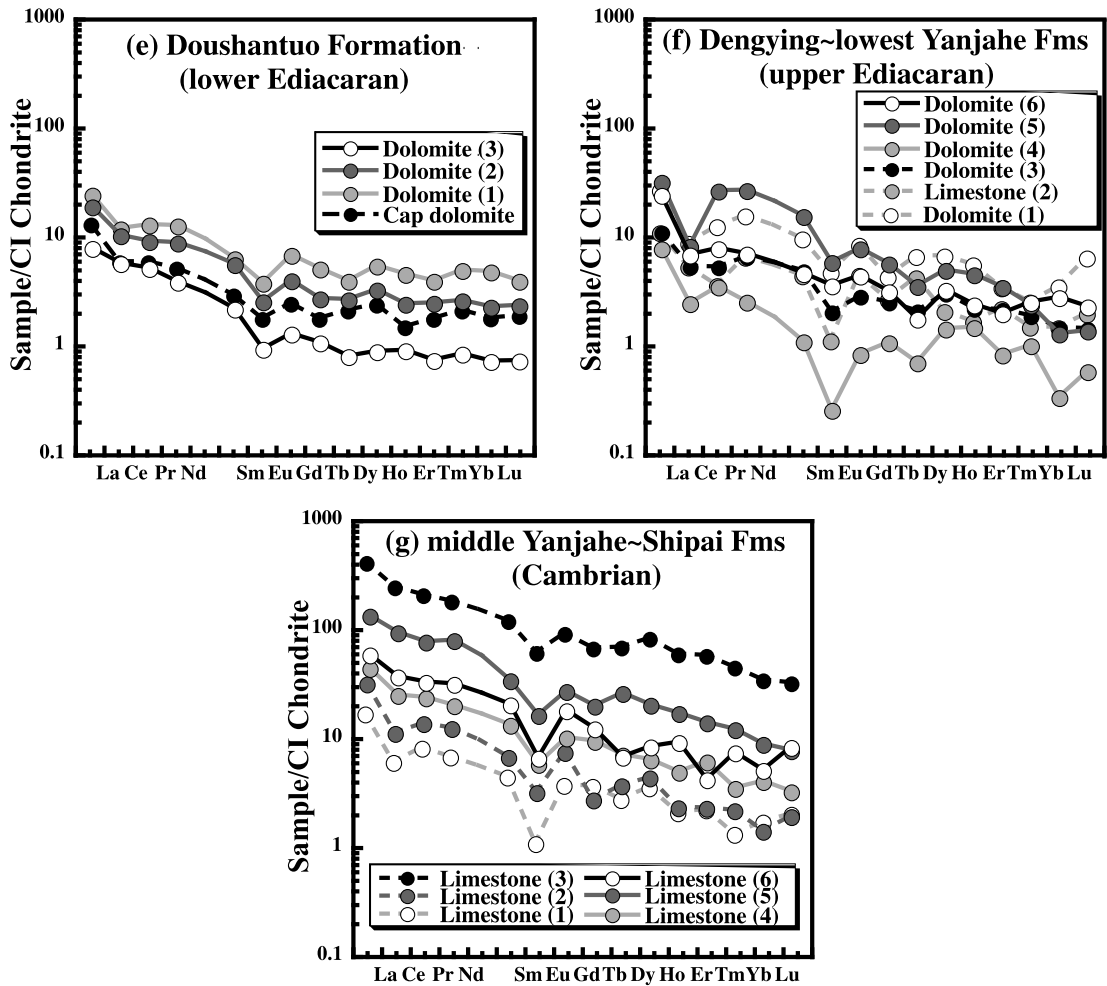


図5 各時代の炭酸塩鉱物の希土類元素パターンのおまけ。

(a) 深海で噴出した玄武岩の杏仁状組織を充填する炭酸塩鉱物, (b) 浅海域で噴出した玄武岩の杏仁状組織を充填する炭酸塩鉱物やハイアロクラスタイトのマトリックスの炭酸塩鉱物, (c) 27~22億年前のストロマトライトやウーイドをなす炭酸塩鉱物, (d) 19~5.8億年前までのストロマトライトやウーイドをなす炭酸塩鉱物と現在の熱帯の炭酸塩鉱物, (e) 南中国の Marinoan 氷河期の表成岩層の直上の Cap dolomite (630 Ma) から 550 Ma までの炭酸塩鉱物, (f) 南中国の 550 Ma から 原 生 代 / 顕 生 代 境 界 まで 炭 酸 塩 鉱 物 と (g) 原 生 代 / 顕 生 代 境 界 から カ ン プ リ ア 中 期 の 炭 酸 塩 鉱 物。

Fig. 5 Rare earth patterns of carbonate minerals of different ages.

(a) Carbonate minerals within amygdules of deep-sea volcanics, (b) Carbonate minerals within amygdules and in matrices of hyaloclastite of shallow-sea volcanics, (c) Carbonate minerals of stromatolite and ooids from 2.7 to 2.2 Ga, (d) Carbonate minerals of stromatolite and ooids from 1900 to 580 Ma, and modern tropical carbonate, (e) Carbonate minerals in cap dolomite on the Marinoan tillite, and dolomite from 630 to 550 Ma in South China, (f) Carbonate minerals in limestone and dolomite from 550 to ca. 545 Ma in South China, and (g) Carbonate minerals in limestone from early to middle Cambrian in South China.

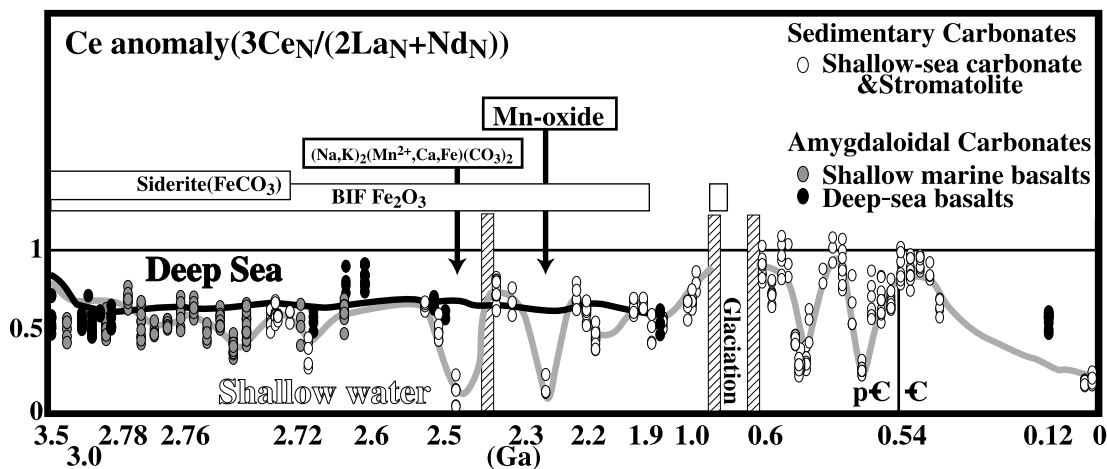


図6 炭酸塩鉱物のCe異常の経年変化と化学沈殿物の変化。

ストロマトライトやウーイドを伴う浅海性炭酸塩堆積物の炭酸塩鉱物（白楕円）、浅海で噴出した玄武岩の杏仁状組織中やハイアロクラスタイト中の炭酸塩鉱物（灰色楕円）と深海で噴出した玄武岩の杏仁状組織中の炭酸塩鉱物（黒楕円）。

Fig. 6 Summary of Ce anomalies of carbonate minerals of different ages and changes in the mineralogy of chemical sediments.

Carbonate minerals in stromatolite and of ooid in shallow marine carbonate rocks (open ellipsoids), Carbonate rocks in matrices of hyaloclastite and amygdaloidal carbonates of shallow-marine erupted basalts (gray solid ellipsoids), and amygdaloidal carbonates of deep-sea basalts (solid ellipsoids).

若い時代の試料で大きくなる傾向が見られた。また、太古代の深海で噴出した玄武岩に伴う炭酸塩鉱物においても、正のEu異常を持つ試料はなかった。

図5e-gは南中国のMarinoan全球凍結（約630 Ma）からカンブリア紀にかけての試料の希土類元素パターンである。Ce異常値（ $\equiv 3Ce_N / (2La_N + Nd_N)$ ）の経年変化を図6に示す。深海性の炭酸塩鉱物のCe異常値はおよそ0.6で中期原生代まで一定であった。一方、浅海の炭酸塩鉱物のCe異常値は27億年前頃から一部の試料で大きなCe異常が存在する。特に、ストロマトライトを伴うタンビアナ累層の炭酸塩岩（2.72 Ga）に、比較的大きなCe異常が存在した。25億年前のウィットナムドロマイト累層や23億年前のカズプット累層の炭酸塩岩ではきわめて大きなCe負異常が見られる。両者とも共通して、比較的上位にCe異常の高い炭酸塩鉱物を含む地層が存在する。また、カズプット累層は約24億年前

のHuronian氷河期を代表する氷成層（Meteorite bore 部層）の上位に存在しており（Martin, 1999; Martin *et al.*, 2000）、ストロマトライト構造やウーイド組織などが見られる。Marinoan全球凍結直後（630 Ma）では、炭酸塩鉱物のCe異常はきわめて小さい。その後、エディアカラ紀後期でCe負異常が大きくなるが、先カンブリア紀-カンブリア紀周辺で再びCe異常は小さくなる。そして、カンブリア紀中期以降Ce異常は再び大きくなる。

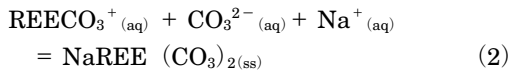
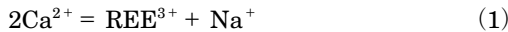
浅海性の堆積性炭酸塩岩中のストロマトライトやウーイドの初生組織を残す炭酸塩鉱物のMn含有量をEPMAで分析した。炭酸塩岩のMn含有量の経年変化はこれまでも全岩組成を用いて推定され、定性的には、現世に向かって徐々に減少してきたことが知られている（Veizer, 1978）。しかし、炭酸塩岩には碎屑物質の混入などの問題があり、直接海水組成の変化を反映しているかの検証は困難である。そこで、本研究では、初生組織

を残す炭酸塩鉱物の Mn 含有量を局所分析して炭酸塩鉱物中の Mn 含有量を得た。一般に、全岩の Mn 含有量は変質の程度とともに上昇すると言われている (Brand and Veizer, 1980)。しかし、組織から推定した変質の程度と明瞭な相関が見られたのは FeO や MgO 含有量で、MnO 含有量とは相関は見られなかった。そこで、MgO = 0 のときの MnO 含有量を初生的な Mn 含有量と見なして各時代の Mn 含有量を推定した (図 7b)。

III. 炭酸塩岩組成から解読する海水の組成

1) 海水中の酸素濃度の計算と結果

得られた炭酸塩岩の Ce 含有量と Ce 異常を使って海水中の酸素濃度を推定した。海水中の Ce 含有量は、Tanaka *et al.* (2004) の方法を用いて推定した。つまり、希土類元素は炭酸塩鉱物中に Na⁺ とともに、Ca サイトを同時に置換すると仮定した (1)。そして、式 (2) を用いて海水中の [REECO₃⁺] 濃度を推定した。



また、REE は海水中で、pH や温度に依存して炭酸イオンや水酸化物イオンと錯体を作る。ここでは、Cl⁻ に関しては未知なパラメータが多いため無視し、[REE³⁺(aq)], [REECO₃⁺(aq)], [REE(CO₃)₂⁻(aq)], [REEHCO₃²⁺(aq)], [REE(OH)₂²⁺(aq)], [REE(OH)₂⁺(aq)], [REE(OH)₃(aq)] や [REE(OH)₄⁻(aq)] の錯体を作ると仮定した。その比は S = 35%, T = 25°C, 1 atm の条件で計算した (de Baar *et al.*, 1988)。これらの条件から海水中の [REE³⁺(aq)] を計算し、活動度係数を 0.0499 とし、a * Ce³⁺ を推定した。一方、pH は大気中の CO₂ の経年変化を仮定し (図 8; Sleep and Zahnle, 2001; Royer *et al.*, 2004)、大気中の CO₂ が海水中に溶存し炭酸イオンを生じる一連の反応 (3) から計算した。ただし、ここで、海水の Ca²⁺ 濃度は 35 億年前 (0.375 mol/Kg;

de Ronde *et al.*, 1997) から現在の値 (0.0103 mol/Kg) まで単調に減少すると仮定した。この外挿は、流体包有物の組成から推定した顕生代の海水中の [Ca²⁺] の経年変化とおおむね調和的である (Lowenstein *et al.*, 2001; Horita *et al.*, 2002; Demicco *et al.*, 2003)。この計算により、海水の pH は 35 億年前で 6.39 になった。

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log [\text{H}^{+}] \\ &= -1/2 \log ((\text{pCO}_2 \times K_{\text{H}} K_{\text{a1}} K_{\text{a2}}) \\ &\quad / [\text{CO}_3^{2-}]) \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} [\text{CO}_2]_{\text{gas}} &= [\text{CO}_2]_{\text{aq}} \\ K_{\text{H}} &= 10^{-1.47} (\text{M/atm}) \\ \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} &= \text{H}^{+} + \text{HCO}_3^{-} \\ K_{\text{a1}} &= 10^{-6.03} (\text{M}) \\ \text{HCO}_3^{-} &= \text{H}^{+} + \text{CO}_3^{2-} \\ K_{\text{a2}} &= 10^{-9.18} (\text{M}) \\ a(\text{Ca}^{2+}) \times a(\text{CO}_3^{2-}) &= 3.7 \end{aligned}$$

推定した海水中の Ce³⁺ の活動度と Ce 異常から各時代の海水の酸化還元ポテンシャルを、式 (4) を用いて計算した (Akagi and Masuda, 1998)。

$$\begin{aligned} E_{\text{H}} &= (21.3 - 4\text{pH} - \log (a * \text{Ce}^{3+}) \\ &\quad - \log (\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}_A^{3+})_{\text{sw}}) / 16.9 \quad (4) \\ \text{Ce}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} &= \text{CeO}_2 + 4\text{H}^{+} + \text{e}^{-} \\ \log K &= -21.32 \end{aligned}$$

最終的に酸素濃度を式 (5) を用いて計算した。ただし、標準酸化還元ポテンシャル値 (E_{H0}) は理想水溶液の値 (1.23 V) ではなく、黒海の酸素濃度と E_H の深度依存性の地球化学データ (Manheim, 1961) から計算した。得られた値 (E_{H0} = 0.842 (V)) は、Liu *et al.* (1988) が世界中の海水の E_H と pH 値のコンパイル (Bass Becking *et al.*, 1960) から計算した値と一致する。計算では、温度を浅海では 15°C、深海では 0°C に仮定した。

$$\begin{aligned} a(\text{O}_2) &= 10(4/(0.000198T_{\text{K}})E_{\text{H}} - 0.842 \\ &\quad + (0.000198T_{\text{K}}) \text{pH}) \quad (5) \\ \text{O}_2 + 4\text{H}^{+} + 4\text{e}^{-} &= 2\text{H}_2\text{O}, E_{\text{H0}} = 0.842 (\text{V}) \end{aligned}$$

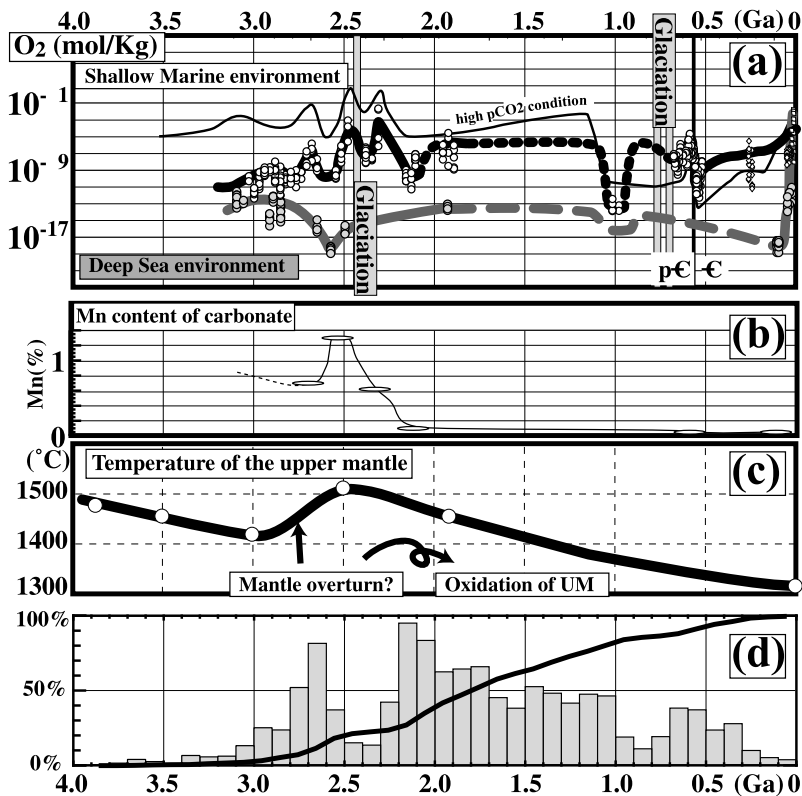


図7 表層環境と固体地球の経年変化のまとめ。

(a) 海水の酸素濃度の経年変化。黒太線と灰太線はそれぞれ浅海域と深海の酸素濃度の変化を表す。一方、黒細線は太古代で二酸化炭素ガス濃度が約現在よりも約1000倍程度高かったことを仮定したときの浅海域の酸素濃度の計算結果を表す。(b) 浅海堆積性炭酸塩岩中のストロマトライトやウーイドのMn含有量から推定した、炭酸塩鉱物のMn量の経年変化。(c) 上部マントルの温度の経年変化 (Komiya, 2004) と (d) 世界の主要6河川の河口の川砂中のジルコンの年代頻度分布から推定した大陸成長曲線 (Rino *et al.*, 2004; Rino, 2007)。

Fig. 7 Summary of evolution of surface environment and solid earth.

(a) Secular changes of oxygen contents of shallow marine (thick black line) and deep seawater (thick gray line) based on Ce contents and Ce anomalies of carbonate minerals of different ages. The black thin line shows the secular change in the oxygen content of shallow marine calculated with another model of atmospheric CO₂ concentration over geologic time (Kasting, 1993), which is inconsistent with geological evidence of the reduced condition of Archean seawater. (b) Secular change of Mn contents of carbonate minerals of shallow marine sedimentary carbonate rocks such as stromatolite and ooids. (c) Secular variations of the temperature of the upper mantle based on geochemistries of ancient MORBs (Komiya, 2004). And, (d) continental growth curve and age distributions of detrital zircons from river sands of six major rivers (Rino *et al.*, 2004; Rino, 2007).

以上の一連の計算を行ない、海水中の酸素濃度の経年変化を見積もった(図7)。海洋中の酸素濃度は深海域では少なくとも原生代中期まで低く一定であった。一方、浅海域では27億年前以降に上昇し、25や23億年前頃きわめて高くなった。

しかし、その後、Huronian氷期やMarinoan氷期の後で酸素濃度が低くなるなど、大幅に変動した。そして、実質的には顕生代にはいつから海洋中の酸素濃度が徐々に上昇したことがわかった(図7)。また、その計算結果はパラメータとして

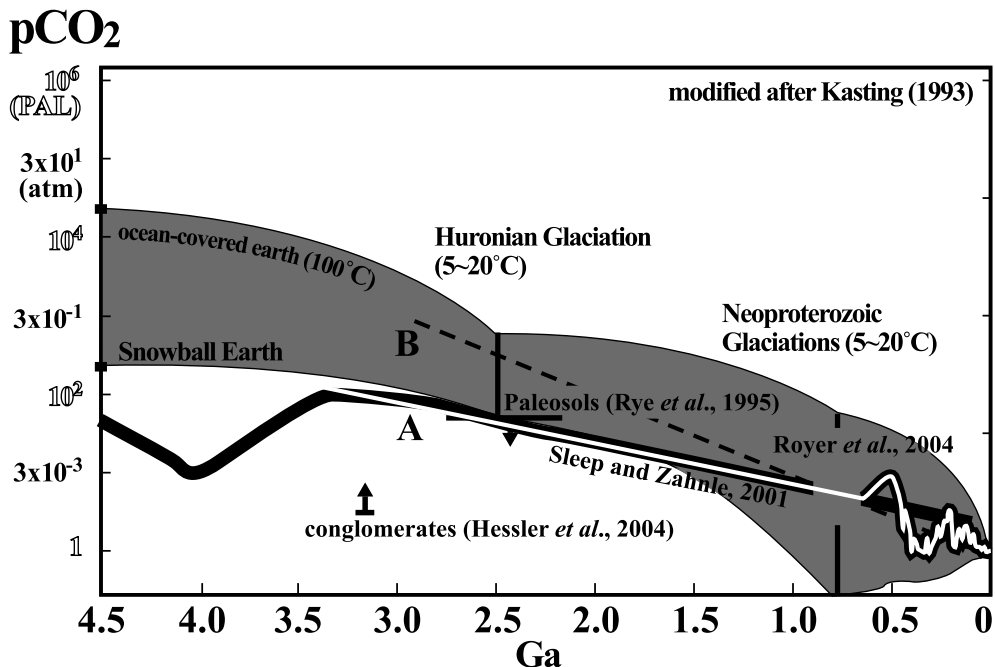


図8 大気中の二酸化炭素の経年変化のまとめ。

Kasting (1993) は、過去の時代の太陽光度の低下を補うために、二酸化炭素ガスを温室効果ガスとして組み込み、地球表層に水が存在する条件を計算した。それに必要な二酸化炭素ガスの経年変化が灰色領域で表されている。一方、古土壌 (Rye *et al.*, 1995) や礫の風化縁の解析 (Hessler *et al.*, 2004) から、太古代の二酸化炭素分圧を推定する研究がされ、Kasting (1993) による推定領域より低い結果が報告された。最近では、その差はメタンの温室効果によるものとされている。本研究では、二酸化炭素の経年変化モデルとして、先カンブリア紀は Sleep and Zahnle (2001) によるモデルを顕生代以降は Royer *et al.* (2004) のモデルを使用した (A)。また、Kasting (1993) による二酸化炭素モデル (B) を用いた計算も行った。

Fig. 8 Models of changes of atmospheric carbon dioxide over time.

The gray field displays atmospheric carbon dioxide concentrations required to compensate for low solar luminosity in the past, assuming that carbon dioxide was a major greenhouse gas (Kasting, 1993). However, recent estimates of the carbon dioxide content of the ancient atmosphere based on paleosols (Rye *et al.*, 1995) and weathered rims of clasts in a conglomerate (Hessler *et al.*, 2004) show a relatively low carbon dioxide content, suggesting another source of greenhouse gas such as CH₄. We used two models of low carbon dioxide contents over time for the thermodynamic calculation (A (a white thick line): Sleep and Zahnle, 2001; Royer *et al.*, 2004). For comparison, we also calculated the oxygen content of the shallow seawater over time using another model of the secular variation of atmospheric CO₂ content (B (a broke line)).

与えた大気中の CO₂ 濃度に強く依存する。地球大気の CO₂ 量の経年変化モデルには二つのモデルが存在する。それらは 30 億年前の CO₂ 濃度が現在よりも 1000 倍以上高かったというモデル (Kasting, 1993) と 100 倍程度であったというモデルである (Sleep and Zahnle, 2001)。前者を使った計算では太古代の大気中の酸素濃度は現在

よりも高くなるという結果が得られた (図7)。

IV. 考 察

太陽系の地球型惑星は、水星や火星で光化学反応によって微量の酸素が存在するものの、金星や火星のように二酸化炭素(約95%)と窒素(約3%)を主成分とする大気を持つ (Lewis, 1995)。一方、

地球は80%の窒素と20%の酸素からなる特殊な大気を持つ。この特殊性は酸素発生型光合成生物によるものであると一般に考えられている(Cloud, 1972, 1973)。地球の大気中の酸素の濃度の経年変化はいまだに議論的になっていて、太古代初期からすでに大量の酸素が存在していたとする説(例えば, Ohmoto, 1997, 2004)と27億年前頃から酸素発生型光合成生物の活動が活発になることや海水中の還元物質(Fe^{2+} など)の酸化が進行し、酸素分子が大気中に蓄積されるようになることで、原生代前期ごろに上昇したという説がある(Cloud, 1972; Kasting, 1993; Holland, 1994; Farquhar *et al.*, 2000)。また、海洋については、大気酸素の上昇に伴い、浅海域がまず酸化的になり、その後地質学的年代を経て、深海域まで酸素に富むようになったというモデルが提案されている(Kasting, 1993; Anbar and Knoll, 2002)。さらには、還元的から酸化的な海洋への移行段階として、硫化物イオンに富む海洋が存在したとも言われている(Canfield モデル: Canfield *et al.*, 2000)。しかし、その詳細な経年変化について、いまだに定量的な推定はなされていない。Holland (1994) は、原生代初期に縞状マンガン鉱層の存在や縞状鉄鉱層の減衰から、この時期に海水中の酸素濃度が上昇したと考えた。また、黒色頁岩中の続成作用で生じた硫化物や縞状鉄鉱層中の鉄酸化物の鉄同位体から、大気中の酸素濃度の上昇モデルの類推で、海洋も三段階で還元的から酸化的な環境に変化したことが提案されたが(Rouxel *et al.*, 2005)、その解釈に関していまだ議論がされている(Yamaguchi and Ohmoto, 2006; Rouxel *et al.*, 2006)。一方、黒色頁岩の各相の鉄含有量や硫黄と Mo 同位体の結果から深海が酸化的になったのは原生代中期以降であるという証拠が多く発見された(Arnold *et al.*, 2004; Kah *et al.*, 2004; Poulton *et al.*, 2004)。

本研究において、海洋中の酸素濃度の変化をより定量的に推定した結果、太古代後期から海洋浅海域で酸素濃度が上昇し、25～23億年前頃には浅海域は 10^{-3} mol/kg のレベルまで上昇したことがわかった。このように高い海洋溶存酸素濃度

は、南アフリカ共和国、ブラジルやインドで24～23億年前の地層に特異的に存在する縞状マンガン鉱層の出現(Schissel and Aro, 1992; 南ア: De Villiers, 1983; Kleyenstüber, 1984; Nel *et al.*, 1986; Miyano and Beukes, 1987; Tsikos and Moore, 1998; インド: Dasgupta *et al.*, 1992) と調和的である。すなわち、カズプット累層のウーイドを含む炭酸塩岩やストロマトライト構造を持つ炭酸塩鉱物の Ce 濃度と異常から計算した酸化還元ポテンシャルは $\text{pH} = 6.86$ のとき、 $E_H = 0.34 \sim 0.4$ であり、この値は、 $\text{Mn-OH}^- - \text{CO}_3^{2-} - \text{SiO}_3^{2-} - \text{O}^{2-} - \text{S}^{2-}$ 系で MnO_2 が安定になる最低レベルでの E_H 値となり(Garrels and Christ, 1965)、縞状マンガン鉱層の形成と調和的である。一方、深海域は少なくとも原生代後期まで 10^{-17} mol/kg 程度の酸素レベルでしかない。この結果は、Canfield らによってされた一連の研究と調和的である(Arnold *et al.*, 2004; Kah *et al.*, 2004; Poulton *et al.*, 2004)。また、二酸化炭素やメタンガスといった温室効果ガスの恩恵で、地球表層環境は地球史を通じて比較的温和であったと言われている(暗い太陽のパラドックス: Sagan and Mullen, 1972; Kasting, 1993)。しかし、温室効果ガスの量と太陽光度のバランスが崩れ、3000, 2400, 750 と 630 Ma に少なくとも4回の全球凍結を経験したと言われている(Hoffman *et al.*, 1998; Young *et al.*, 1998, 2001; Kirschvink *et al.*, 2000; Young, 2002)。そして、全球凍結の期間は酸素発生型光合成などの生物活動が停止するため海水の酸素濃度は低下し、全球凍結後酸素濃度が再び高くなり、海水に溶解していた Fe^{2+} イオンが酸化されて鉄酸化物や鉄水酸化物を晶出・沈殿し縞状鉄鉱層を形成すると言われている(Hoffman *et al.*, 1998; Kirschvink *et al.*, 2000)。750 Ma Sturtian や 3000 Ma Pongola 全球凍結に関しては、データが無いため不明ではあるが、本研究においても、2.4 Ga Huronian や 630 Ma Marinoan 全球凍結後に酸素濃度が低くなり、その後上昇するという結果が得られた(図7)。一方、本研究の計算結果は、パラメータとして与えた大気中の二酸化炭素濃度に依存する。地

球大気中の二酸化炭素量の経年変化モデルには二つのモデルが存在し、本研究では海洋酸素濃度を計算するのに、大気中の二酸化炭素が比較的少なかったという経年変化モデルを使った (Sleep and Zahnle, 2001; Royer *et al.*, 2004; 図 8: 計算では白線の経年変化を使用)。これは、古土壌の鉱物組み合わせから、25 億年前頃の大気中の二酸化炭素量の上限が 10^2 (PAL) 程度であることを考慮し (Rye *et al.*, 1995), それを補うために、より効果的な温室効果ガスであるメタンを組み込んで計算された二酸化炭素の経年変化モデルである。一方、温室効果ガスとして、二酸化炭素のみを考慮したモデル (Kasting, 1993; 図 8: 計算では破線の経年変化を使用) でも同様の計算を行なったところ、太古代の大気中の酸素濃度は現在よりも高くなるという結果が得られた (図 7: 黒細線)。それは 27 億年前以前では地球表層は現在より還元であったことを示す地質学的証拠と矛盾する。

一方、約 10 億年前のネパールのストロマトライトから推定した海洋酸素濃度はきわめて低いという結果になった。この結果はこの時代に微視化石 (macrofossil) の算出がきわめて少ないという観察事実と調和的ではあるが (Walter *et al.*, 1990; Han and Runnegar, 1992; Hofmann and Bengtson, 1992; Kumar, 1995; Zhu and Chen, 1995; Yan and Liu, 1997), この時代の大気中の二酸化炭素濃度が高かったことによるのかもしれない。

私たちは初生炭酸塩鉱物中の Mn^{2+} 量の経年変化も推定した。これが、海水中の Mn 量の変化を示していると仮定すると、海水中の Mn 量は海水中の酸素濃度の上昇とともに急激に 25 億年前から 22 億年前に減少したと解釈できる。この結果は、約 23 億年前の地質体に広く分布する Mn 水酸化物の堆積によって形成した Mn 鉱床の存在と調和的である (Tsikos and Moore, 1998)。また、Ce 負異常についても、顕著なシグナルが 27 億年前の炭酸塩鉱物中に現れ始め、25 ~ 23 億年前の炭酸塩鉱物にも明瞭に認められる (図 5)。ところで、現世の植物体には、ほかの希土

類元素に比べて Ce が濃集していて、Mn も顕著に多い (図 2)。しかし、化学的類似性を考えるとほかの希土類元素に比べて Ce だけを選択的に摂取する必要性は考えがたい。このような差は、現代型植物系統の起源と関わっている可能性がある。すなわち植物体の組成はかつて還元的だった頃の海洋の組成を反映しているのに対して、海水の組成が地球史を通じて進化してきたために、生命と海水の組成にずれが生じたことによると解釈できる。

最後に、海洋酸素濃度の経年変化をマントル温度の経年変化 (Komiya, 2004) や大陸成長曲線 (Rino *et al.*, 2004; Rino, 2007) と比較した。浅海域の酸素濃度が上昇した 27 億年前は、固体地球ではマントルオーバーターンが起きて (Rino *et al.*, 2004), 地球磁場が強くなったり (Hale, 1987; Yoshihara and Hamano, 2000; 吉原ほか, 2002), 急激に大陸が成長したりした (Rino *et al.*, 2004) と言われている。また、この時期は世界の変成岩帯の分布から、いくつかの島弧が合体し、比較的大きな大陸を形成した時代であるとも言われている (Rino *et al.*, 2004)。そのようにして、Vaalbara 大陸 (カーブパルービルバラクラトン) のように広い大陸棚が形成したり (Cheney, 1996), その後大陸が分裂し、浅いリフト帯海洋が形成されたりして、浅海域が急速に広がったと考えられる。そのため、光合成生物のニッチが拡大し、酸素発生型光合成生物の繁栄につながり大気・海洋中の酸素濃度が上昇するようになった。また、マントルオーバーターンによる下部マントル物質の上昇は上部マントルを酸化させ、表層域の富酸素化を促進したと思われる (Komiya, 2007)。

本研究では碎屑物質の影響や後の変質の影響を取り除くために、初生組織を残す各時代の炭酸塩鉱物の主成分・微量成分組成を局所分析した。そして、Ce 濃度と異常を用いて、大気中の二酸化炭素濃度や海水の Ca 濃度の経年変化を仮定して、海水の酸素濃度の変動を定量的に見積もった。しかし、大気中の二酸化炭素ガスの経年変化も含めその計算に使われたパラメータの多くはい

まだ確定されたものではない。今後、より詳しい海洋進化モデルを構築するためには、大気二酸化炭素ガス、海水温度や pH などの変化や Ca^{2+} 、P や Mg^{2+} などの生命必須元素の経年変化を推定する必要がある。

謝 辞

本研究の微量元素の分析は、東工大の平田岳史博士の分析機器を用いてされた。丸山茂徳教授には本研究を通して議論をして頂いた。飯塚 毅博士や李野修士博士が推定した大陸成長率の経年変化を考察に用いた。北島宏輝博士、山本伸次博士ら多くの東工大の院生・学生に試料の採取を手伝って頂いた。査読者の東京大学の磯崎行雄教授や産業技術総合研究所の下司信夫博士には多くの有益な助言を頂いた。本研究は日本学術振興会の科学研究費補助金「若手研究 B：海水組成の経年変化 (16740284)」によって一部援助されている。

文 献

- Akagi, T. and Masuda, A. (1998): A simple thermodynamic interpretation of Ce anomaly. *Geochem. J.*, **32**, 301-314.
- Allwood, A.C., Walter, M.R., Kamber, B.S., Marshall, C.P. and Burch, I.W. (2006): Stromatolite reef from the Early Archaean era of Australia. *Nature*, **441**, 714-718.
- Anbar, A.D. and Knoll, A.H. (2002): Proterozoic ocean chemistry and evolution: A bioinorganic bridge? *Science*, **297**, 1137-1142.
- Arnold, G.L., Anbar, A.D., Barling, J. and Lyons, T.W. (2004): Molybdenum isotope evidence for widespread anoxia in Mid-Proterozoic oceans. *Science*, **304**, 87-90.
- Bass Becking, L.G.M., Kaplan, I.R. and Moore, D. (1960): Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation reduction potentials. *J. Geol.*, **68**, 243-284.
- Brand, U. and Veizer, J. (1980): Chemical diagenesis of a multicomponent carbonate system -1: Trace elements. *J. Sediment. Petrol.*, **50**, 1219-1236.
- Canfield, D.E., Habicht, K.S. and Thandrup, B. (2000): The Archean sulfur cycle and the early history of atmospheric oxygen. *Science*, **288**, 658-661.
- Cheney, E.S. (1996): Sequence stratigraphy and plate tectonic significance of the Transvaal succession of southern Africa and its equivalent in Western Australia. *Precambrian Res.*, **79**, 3-24.
- Chester, R. (2000): *Marine Geochemistry 2nd Edition*. Blackwell Science Ltd, Oxford, UK, 506p.
- Cloud, P. (1972): A working model of the primitive Earth. *Am. J. Sci.*, **272**, 537-548.
- Cloud, P. (1973): Palaeoecological significance of the banded iron formation. *Econ. Geol.*, **68**, 1135-1143.
- Dasgupta, S., Roy, S. and Fukuoka, M. (1992): Depositional models for manganese oxide and carbonate deposits of the Precambrian Sausar Group, India. *Econ. Geol.*, **87**, 1412-1418.
- de Baar, H.J.W., German, C.R., Elderfield, H. and Van Gaans, P. (1988): Rare earth element distributions in anoxic waters of the Cariaco Trench. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 1203-1219.
- de Ronde, C.E.J., Channer, D.M.d., Faure, K., Bray, C.J. and Spooner, E.T.C. (1997): Fluid chemistry of Archean seafloor hydrothermal vents: Implications for the composition of circa 3.2 Ga seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**, 4025-4042.
- De Villiers, J.E. (1983): The manganese deposits of Griqualand West, South Africa: Some mineralogical aspects. *Econ. Geol.*, **78**, 1108-1118.
- Demico, R.V., Lowenstein, T.K. and Hardie, L.A. (2003): Atmospheric pCO_2 since 60 Ma from records of seawater pH, calcium, and primary carbonate mineralogy. *Geology*, **31**, 793-796.
- Farquhar, J., Bao, H. and Thiemens, M. (2000): Atmospheric influence of earth's earliest sulfur cycle. *Science*, **289**, 756-758.
- Flügel, E. (2004): *Microfacies of Carbonate Rocks, Analysis, Interpretation and Application*. Springer, Berlin, 976p.
- Foriel, J., Philippot, P., Rey, P., Somogyi, A., Banks, D. and Ménez, B. (2004): Biological control of Cl/Br and low sulfate concentration in a 3.5-Gyr-old seawater from North Pole, Western Australia. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **228**, 451-463.
- Fraústo da Silva, J.J.R. and Williams, R.J.P. (2001): *The Biological Chemistry of the Elements, The Inorganic Chemistry of Life, 2nd Edition*. Oxford University Press, Oxford New York, 575p.
- Garrels, R.M. and Christ, C.L. (1965): *Solutions, Minerals, and Equilibria*. Harper & Row, New York, 450p.
- Grey, K. (1979): Preliminary results of biostratigraphic studies of Proterozoic stromatolites in Western Australia. *Geol. Surv. West. Aust. Rec.*, **1979/2**, 1-26.
- Grey, K. and Thorne, A.M. (1985): Biostratigraphic significance of stromatolites in upward shallowing sequences of the early Proterozoic Duck Creek Dolomite, Western Australia. *Precambrian Res.*, **29**, 183-206.
- Hale, C.J. (1987): Palaeomagnetic data suggest link between the Archaean-Proterozoic boundary and inner-core nucleation. *Nature*, **329**, 233-237.
- Han, T.-M. and Runnegar, B. (1992): Megascopic eukaryotic algae from the 2.1 billion-year-old Negaunee Iron-Formation, Michigan. *Science*, **257**, 232-235.
- Hardie, L.A. (1996): Secular variation in seawater

- chemistry: An explanation for the coupled secular variation in the mineralogies of marine limestones and potash evaporites over the past 600 m.y. *Geology*, **24**, 279–283.
- Hardie, L.A. (2003): Secular variation in Precambrian seawater chemistry and the timing of Precambrian aragonite seas and calcite seas. *Geology*, **31**, 785–788.
- Hessler, A.M., Lowe, D.R., Jones, R.L. and Bird, D.K. (2004): A lower limit for atmospheric carbon dioxide levels 3.2 billion years ago. *Nature*, **428**, 736–738.
- Hoffman, P.F., Kaufman, A.J., Halverson, G.P. and Schrag, D.P. (1998): A Neoproterozoic Snowball Earth. *Science*, **281**, 1342–1346.
- Hofmann, H.J. and Bengtson, S. (1992): Stratigraphic distribution of megafossils. in *The Proterozoic Biosphere* edited by Schopf, J.W. and Klein, C., Cambridge University Press, New York, 501–506.
- Holland, H.D. (1994): Early Proterozoic atmospheric change. in *Early Life on Earth* edited by Bengtson, S., Columbia University Press, New York, 237–244.
- Holland, H.D. (1999): When did the Earth's atmosphere become oxidic? A Reply. *Geochem. News*, **100**, 20–22.
- Horita, J., Zimmermann, H. and Holland, H.D. (2002): Chemical evolution of seawater during the Phanerozoic: Implications from the record of marine evaporites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**, 3733–3756.
- Iizuka, T., Komiya, T., Ueno, Y., Katayama, I., Uehara, Y., Maruyama, S., Hirata, T., Johnson, S.P. and Dunkley, D. (2007): Geology and zircon geochronology of the Acasta Gneiss Complex, northwestern Canada: New constraints on its tectonothermal history. *Precambrian Res.*, **153**, 179–208.
- Kah, L.C., Lyons, T.W. and Frank, T.D. (2004): Low marine sulphate and protracted oxygenation of the Proterozoic biosphere. *Nature*, **431**, 834–838.
- Kasting, J.F. (1993): Earth's early atmosphere. *Science*, **259**, 920–926.
- 加藤泰浩 (2004): 全球凍結現象に伴って堆積した鉄鉱層の特異性. 月刊地球, **297**, 173–176.
- Kirschvink, J.L., Gaidos, E.J., Bertani, L.E., Beukes, N.J., Gutzmer, J., Maepa, L.N. and Steinberger, R.E. (2000): Paleoproterozoic snowball Earth: Extreme climatic and geochemical global change and its biological consequences. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **97**, 1400–1405.
- Kitajima, K., Maruyama, S., Utsunomiya, S. and Liou, J.G. (2001): Seafloor hydrothermal alteration at an Archean mid-ocean ridge. *J. Metamorph. Geol.*, **19**, 583–600.
- Kleyenstüber, A.S.E. (1984): The mineralogy of the manganese-bearing Hotazel formation of the Proterozoic Transvaal Sequence in Griqualand West, South Africa. *Trans. Geol. Soc. South Afr.*, **87**, 257–272.
- Komiya, T. (2004): Material circulation model including chemical differentiation within the mantle and secular variation of temperature and composition of the mantle. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **146**, 333–367.
- Komiya, T. (2007): Material circulation through a time: Chemical differentiation within the mantle and secular variation of temperature and composition of the mantle. in *Superplumes: Beyond Plate Tectonics* edited by Yuen, D.A., Karato, S., Maruyama, S. and Windley, B.F., Springer, New York, 187–234.
- Komiya, T., Maruyama, S., Nohda, S., Masuda, T., Hayashi, M. and Okamoto, S. (1999): Plate tectonics at 3.8–3.7 Ga; Field evidence from the Isua accretionary complex, southern West Greenland. *J. Geol.*, **107**, 515–554.
- Komiya, T., Maruyama, S., Hirata, T. and Yurimoto, H. (2002): Petrology and geochemistry of MORB and OIB in the mid-Archean North Pole region, Pilbara craton, Western Australia: Implications for the composition and temperature of the upper mantle at 3.5 Ga. *Int. Geol. Rev.*, **44**, 988–1016.
- Kovalevich, V.M., Peryt, T.M. and Petrichenko, O.I. (1998): Secular variation in seawater chemistry during the Phanerozoic as indicated by brine inclusions in Halite. *J. Geol.*, **98**, 695–712.
- Kumar, S. (1995): Megafossils from the Mesoproterozoic Rohtas Formation (the Vindhyan Super-group), Katni area, central India. *Precambrian Res.*, **72**, 171–184.
- Lewis, J.S. (1995): *Physics and Chemistry of the Solar System Revised Edition*. Academic Press, San Diego California USA, 591p.
- Liu, Y.-G., Miah, M.R.U. and Schmitt, R.A. (1988): Cerium: A chemical tracer for paleo-oceanic redox conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 1361–1371.
- Lowenstein, T.K., Timofeeff, M.N., Brennan, S.T., Hardie, L.A. and Demicco, R.V. (2001): Oscillations in Phanerozoic seawater chemistry: Evidence from fluid inclusions. *Science*, **294**, 1086–1088.
- Manheim, F.T. (1961): A geochemical profile in the Baltic Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **25**, 52–70.
- Martin, D.M. (1999): Depositional setting and implications of Paleoproterozoic glaciomarine sedimentation in the Hamersley Province, Western Australia. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **111**, 189–203.
- Martin, D.M., Powell, C.M. and George, A.D. (2000): Stratigraphic architecture and evolution of the early Paleoproterozoic McGrath Trough, Western Australia. *Precambrian Res.*, **99**, 33–64.
- Maruyama, S., Isozaki, Y. and Kimura, G. (1991): Is the Mid-Archean barite formation from the Pilbara craton, Australia under the deep-sea environment? *Eos Trans.*, **72**, 532.

- 増澤敏行 (2006): 生物の元素組成. 南川雅男・吉岡崇仁編: 生物地球化学 地球化学講座 5. 培風館, 32-67.
- Miyano, T. and Beukes, N.J. (1987): Physicochemical environments for the formation of quartz-free manganese oxide ores from the Early Proterozoic Hottel Formation, Kalahari manganese field, South Africa. *Econ. Geol.*, **82**, 706-718.
- Nakamura, K. and Kato, Y. (2004): Carbonatization of oceanic crust by the seafloor hydrothermal activity and its significance as a CO₂ sink in the Early Archean. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**, 4595-4618.
- Nel, C.J., Beukes, N.J. and De Villiers, J.P.R. (1986): The Mamatwan manganese mine of the Kalahari Manganese field. in *Mineral Deposits of Southern Africa* edited by Anhaeusser, C.R. and Maske, S., Geological Society of South Africa, Johannesburg, 963-978.
- Nisbet, E.G., Martin, A., Bickle, M.J. and Orpen, J.L. (1993): The Ngezi Group: Komatiites, basalts and stromatolites on continental crust. in *The Geology of the Belingwe Greenstone Belt: A Study of the Evolution of Archaean Continental Crust* edited by Bickle, M.J. and Nisbet, E.G., *Geol. Soc. of Zimbabwe Spec. Publ.*, Balkema, Rotterdam, **2**, 121-165.
- Nutman, A.P., Allaart, J.H., Bridgewater, D., Dimroth, E. and Rosing, M. (1984): Stratigraphic and geochemical evidence for the depositional environment of the early Archaean Isua supracrustal belt, southern West Greenland. *Precambrian Res.*, **25**, 365-396.
- Ohmoto, H. (1997): When did the Earth's atmosphere become oxidic? *Geochem. News*, **93**, 12-13, 26-27.
- Ohmoto, H. (2004): Archaean atmosphere, hydrosphere and biosphere. in *The Precambrian Earth: Times and Events* edited by Eriksson, P.G., Altermann, W., Nelson, D.R., Mueller, W.U. and Catuneanu, O., *Developments in Precambrian Geology*, Elsevier, Amsterdam, **12**, 361-388.
- Ohta, H., Maruyama, S., Takahashi, E., Watanabe, Y. and Kato, Y. (1996): Field occurrence, geochemistry and petrogenesis of the Archean mid-oceanic ridge basalts (AMORBs) of the Cleaverville area, Pilbara craton, Western Australia. *Lithos*, **37**, 199-221.
- Poulton, S.W., Fralick, P.W. and Canfield, D.E. (2004): The transition to a sulphidic ocean ~ 1.84 billion years ago. *Nature*, **431**, 173-177.
- Rino, S. (2007): *Major Episodic Growth of Continental Crust Determined from Zircon Ages of River Sands Over the World*. PhD Thesis, Tokyo Institute of Technology, 188p.
- Rino, S., Komiya, T., Windley, B.F., Katayama, I., Motoki, A. and Hirata, T. (2004): Major episodic increases of continental crustal growth determined from zircon ages of river sands; Implications for mantle overturns in the Early Precambrian. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **146**, 369-394.
- Rouxel, O.J., Bekker, A. and Edwards, K.J. (2005): Iron isotope constraints on the Archean and Paleoproterozoic ocean redox state. *Science*, **307**, 1088-1091.
- Rouxel, O.J., Bekker, A. and Edwards, K.J. (2006): Response to comment on "Iron isotope constraints on the Archean and Paleoproterozoic ocean redox state". *Science*, **311**, 177b.
- Royer, D.L., Berner, R.A., Montañez, I.P., Tabor, N.J. and Beerling, D.J. (2004): CO₂ as a primary driver of Phanerozoic climate. *GSA Today*, 4-10.
- Rye, R., Kuo, P.H. and Holland, H.D. (1995): Atmospheric carbon dioxide concentrations before 2.2 billion years ago. *Nature*, **378**, 603-605.
- Sagan, C. and Mullen, G. (1972): Earth and Mars: Evolution of atmospheres and surface temperatures. *Science*, **177**, 52-56.
- Sakurai, R., Ito, M., Ueno, Y., Kitajima, K. and Maruyama, S. (2005): Facies architecture and sequence-stratigraphic features of the Tumbiana Formation in the Pilbara Craton, northwestern Australia: Implications for depositional environments of oxygenic stromatolites during the Late Archean. *Precambrian Res.*, **138**, 255-273.
- Schissel, D. and Aro, P. (1992): The major early Proterozoic sedimentary iron and manganese deposits and their tectonic setting. *Econ. Geology*, **87**, 1367-1374.
- Shibuya, T., Komiya, T., Anma, R., Ota, T., Omori, S., Kon, Y., Yamamoto, S. and Maruyama, S. (2007): Progressive metamorphism of the Taitao ophiolite; Evidence for axial and off-axis hydrothermal alterations. *Lithos* (in press).
- Shimizu, K., Nakamura, E. and Maruyama, S. (2005): The geochemistry of ultramafic to mafic volcanics from the Belingwe Greenstone Belt, Zimbabwe: Magmatism in an Archean continental large igneous province. *J. Petrol.*, **46**, 2367-2394.
- Sleep, N.H. and Zahnle, K.J. (2001): Carbon dioxide cycling and implications for climate on ancient Earth. *J. Geophys. Res.*, **106**, 1373-1399.
- Tanaka, K., Ohta, A. and Kawabe, I. (2004): Experimental REE partitioning between calcite and aqueous solution at 25°C and 1 atm: Constraints on the incorporation of seawater REE into seamount-type limestones. *Geochem. J.*, **38**, 19-32.
- Thorne, A.M. and Blake, T.S. (1990): Fortescue Group. in *Excursion Guidebook, Third International Archean Symposium* edited by Ho, S.E., Glover, J.E., Myers, J.S. and Muhling, J.R., The University of Western Australia, 14-18.
- Tsikos, H. and Moore, J.M. (1998): The Kalahari manganese field: An enigmatic association of iron and manganese. *South Afr. J. Geol.*, **101**, 287-290.

- 内尾優子・磯崎行雄・Buslov, M.・太田 努・宇都宮 敦・丸山茂徳 (2003): シベリア南部ゴルニアルタイ山地のカンブリア紀付加体に産する古海台/海山頂部起源石灰岩. 地学雑誌, **112**, 563-585.
- Uchio, Y., Isozaki, Y., Ota, T., Utsunomiya, A., Buslov, M.M. and Maruyama, S. (2004): The oldest mid-oceanic carbonate buildup complex: Setting and lithofacies of the Vendian (Neoproterozoic) Baratal limestone in the Gorny Altai Mountains, Siberia. *Proc. Jpn. Acad.*, **80B**, 422-428.
- Veizer, J. (1978): Secular variations in the composition of sedimentary carbonate rocks, II. Fe, Mn, Ca, Mg, Si and minor constituents. *Precambrian Res.*, **6**, 381-413.
- Walter, M.R., Rulin, D. and Horodyski, R.J. (1990): Coiled carbonaceous megafossils from the Middle Proterozoic of Jixian (Tianjin) and Montana. *Am. J. Sci.*, **290-A**, 133-148.
- Wang, Y.L., Liu, Y.-G. and Schmitt, R.A. (1986): Rare earth element geochemistry of South Atlantic deep sea sediments: Ce anomaly change at ~54 My. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 1337-1355.
- Wang, X. and others (2002): *Protection of Precise Geological Remains in the Yangtze Gorge Area, China with the Study of the Archean-Mesozoic Multiple Stratigraphic Subdivision and Sea-level Change (in Chinese with English abstract)*. Geological Publishing House, Beijing, China, 341p.
- Yamaguchi, K. E. and Ohmoto, H. (2006): Comment on "Iron isotope constraints on the Archean and Paleoproterozoic ocean redox state". *Science*, **311**, 177a.
- Yamamoto, K., Itoh, N., Matsumoto, T., Tanaka, T. and Adachi, M. (2004): Geochemistry of Precambrian carbonate intercalated in pillows and its host basalt: Implications for the REE composition of circa 3.4 Ga seawater. *Precambrian Res.*, **135**, 331-344.
- Yan, Y. and Liu, Z. (1997): Tuanshanzian macroscopic algae of 1700 Ma b. p. from Changcheng System of Jixian, China. *Acta Palaeontol. Sinica*, **36**, 18-41.
- Yoshihara, A. and Hamano, Y. (2000): Intensity of the Earth's magnetic field in late Archean obtained from diabase dikes of the Slave Province, Canada. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **117**, 295-307.
- 吉原 新・島山唯達・隅田育郎・浜野洋三 (2002): 地球史と地球磁場—特に太古代の地球磁場. 熊澤峰夫・伊藤孝士・吉田茂生編: 全地球史解説. 東京大学出版会, 363-381.
- Young, G.M. (2002): Stratigraphic and tectonic settings of Proterozoic glaciogenic rocks and banded iron-formations: Relevance to the snowball Earth debate. *J. Afr. Earth Sci.*, **35**, 451-466.
- Young, G.M., Von Brunn, V., Gold, D.J.C. and Minter, W.E.L. (1998): Earth's oldest reported glaciation: Physical and chemical evidence from the Archean Mozaan Group (~2.9 Ga) of South Africa. *J. Geol.*, **106**, 523-538.
- Young, G.M., Long, D.G.F., Fedo, C.M. and Nesbitt, H.W. (2001): Paleoproterozoic Huronian basin: product of a Wilson cycle punctuated by glaciations and a meteorite impact. *Sediment. Geol.*, **141-142**, 233-254.
- Zhu, S. and Chen, H. (1995): Megascopic multicellular organisms from the 1700-million-year-old Tuanshanzi Formation in the Jixian area, North China. *Science*, **270**, 620-622.

(2007年2月15日受付, 2007年4月9日受理)